

明 細 書

セメント用凝結促進剤

技術分野

- 5 本発明は、新規なセメント用凝結促進剤、セメント組成物およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下に調整された水酸化カルシウムからなるセメント用凝結促進剤、該凝結促進剤を含有するセメント組成物およびその製造法に関するものである。

10 背景技術

- モルタル、コンクリート等のセメント系水硬性組成物を使用する工事においては、施工性の確保、工期の短縮、養生設備の簡素化等の観点から、凝結硬化時間の制御が求められている。なかでも、工期短縮、養生設備の簡素化、寒冷地における施工性の確保等を目的とした凝結促進効果に対する要求が高まっており、高
- 15 い凝結促進効果を有する凝結促進剤の開発が期待されている。

従来から提案されている代表的な凝結促進剤としては、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の塩化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ化合物が挙げられ、高い凝結促進効果が得られている。

- ところが、これらの化合物を使用すると、硬化体中の塩化物量あるいはアルカリ量が増加して鉄筋腐食あるいはアルカリ骨材反応といった硬化体の耐久性に悪影響を及ぼす現象の発生する可能性が高まるため、硬化体の耐久性確保の観点からその用途が極めて限定され、実用例は非常に少ないのが現状である。
- 20

- 現在まで、上記の化合物以外に有用な凝結促進剤は実用化されておらず、高い凝結促進効果を有するとともに、硬化後の品質、特に耐久性に悪影響を及ぼさない凝結促進剤の開発が望まれている。
- 25

一方、セメント系水硬性組成物に添加した場合、上記問題を生じない化合物として、水酸化カルシウムが挙げられる。

窯業協会誌、第93巻4号、45～52頁、1985年には、セメントに水酸

化カルシウムを1%添加し、テストミルで粉碎してブレン比表面積3,200 cm²/gのセメントを作成したこと、このセメントをエアジェットシーブにより5つの粒群に分け、グリセリン-アルコール法で各粒群の遊離CaO量を定量したこと、その結果粒径10 μm以下の粒群にCaOが約0.5%存在したことそしてこのセメントのinitial setting time および final setting timeが、水酸化カルシウムを添加しない場合より短縮されたことが開示されている。

しかしながら、上記文献には、水酸化カルシウムの粒度とセメントの凝結時間との関係は何ら開示されていず、上記の如く水酸化カルシウムが10 μm近辺の粒径においてセメントの凝結を促進することが示されているにすぎない。

発明の開示

従って、本発明の目的は、セメント系水硬性組成物に添加した際に、高い凝結促進効果を有するとともに、硬化後の品質、特に耐久性に悪影響を及ぼさない凝結促進剤を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、セメントの水和生成物の1種であり、従来、凝結促進剤として実用的に適用されることのなかった水酸化カルシウムを特定の粒度に調節して高い凝結促進効果の発現を可能としたセメント用凝結促進剤を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記セメント用凝結促進剤を含有するセメント組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記セメント用組成物の製造法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、平均粒径3 μm以下の水酸化カルシウム粒子よりなることを特徴とするセメント用凝結促進剤によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

セメント 100 重量部および本発明の上記セメント用凝結促進剤である水酸化カルシウムを 0.05～10 重量部、を含有することを特徴とするセメント組成物によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第 3 に、

- 5 セメントに対して平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粒子の水スラリーを添加することを特徴とするセメント組成物の製造方法によって達成される。

発明の好ましい実施の形態

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

- 10 本発明において、凝結促進剤を構成する水酸化カルシウム粒子は、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下に調整されることが重要である。かかる平均粒径は、より好適には $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下に、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に調整される。即ち、水酸化カルシウムは、平均粒子径を上記範囲内とすることによってその凝結促進効果が飛躍的に向上し、凝結促進剤として実用的な機能を発揮することができる。
- 15 本発明において、平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ の水酸化カルシウム粒子を得るには、粉碎効率が高く、高度な粉碎が可能な湿式粉碎が推奨される。具体的には、ボールミル等に代表される粉碎機を使用して湿式粉碎する方法が挙げられる。上記湿式粉碎に使用する分散媒としてはセメントにスラリーで添加した場合の反応性、取扱い性を考慮すれば、水が最も適当である。
- 20 また、上記粉碎において、粉碎効率を高めると共に、取扱い性が良好な、水酸化カルシウムの濃度が 20～60 重量%の高濃度のスラリーを得るために、粉碎時に分散剤を使用することが好ましい。

上記分散剤としては、水酸化カルシウム粒子を分散する効果を有するものであれば、特に制限無く使用することが出来る。具体的には、リグニンスルホン酸塩、

- 25 メラミンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩等を主成分とするセメント分散剤を好適な例として挙げられる。中でも、ポリカルボン酸塩がより好適である。特に、化合物中にポリエチレングリコール鎖を有するものは、高い分散性能を有するため好ましい。

上記化合物は、一般にセメント分散剤として市販されているものも多く、容易に入手することができる。

また、微細な水酸化カルシウムを得るために好適な方法として、水溶媒中で石膏を水酸化アルカリと反応せしめ、水酸化カルシウムを微細沈殿として得る方法
5 が挙げられる。かかる反応によれば、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粒子を工業的に且つ容易に得ることが可能である。

上記方法を更に具体的に説明すれば、水酸化アルカリと反応させる石膏としては、平均粒径 $0.1\sim 500\ \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5\sim 100\ \mu\text{m}$ 程度に調整された石膏を使用することが好ましい。また、水酸化アルカリ水溶液としては、石膏との反応性等を勘案すると、 $0.1\sim 50$ 重量%、特に $5\sim 15$ 重量%の濃度を有するものが好ましい。このような濃度の水酸化アルカリ水溶液は、 $30\sim 48$ 重量%程度の濃度の水酸化アルカリ水溶液を水によって希釈することによって
10 有利に得ることができる。上記水酸化アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが代表的であるが、特に、水酸化ナトリウムが好ましい。

15 前記石膏と水酸化アルカリとを水中で反応させる方法としては、具体的には、攪拌機付きの反応槽内で混合する方法、配管内で混合機を使用して混合する方法、高圧プランジャーポンプで処理流体をノズルから噴射させ、さらに固定板にたたきつける方式の加圧ノズル式攪拌機等が挙げられる。

また、石膏と水酸化アルカリとの割合は、石膏 1 モル部に対して、好ましくは
20 水酸化アルカリが $1.0\sim 1.5$ モル部、より好ましくは、 $1.0\sim 1.1$ モル部である。また、接触時の温度は、 $10\sim 40^\circ\text{C}$ が好適である。更に、圧力は、常圧が好ましい。

上記反応時間は、水酸化アルカリの濃度、粉碎物の粒子径にもよるが、 $5\sim 60$ 分が好適である。この反応では、同一の反応液中において水酸化カルシウムの
25 沈殿物を生成する。

生成した水酸化カルシウムの沈殿物を回収する方法としては、液相部との分離に、例えばロータリースクリーン、ドラムフィルター、ディスクフィルター、ヌッチェフィルター、フィルタープレス、スクリュープレス、チューブプレス等の

ろ過器、スクリュウデカンター、スクリーンデカンター等遠心分離機などが好ましく使用される。得られた水酸化カルシウムの沈殿物は十分水洗を行なうことが好ましい。

- 5 水酸化カルシウムの微細沈殿物を得る方法としては、上記の方法以外に、水溶液中で塩化カルシウムと水酸化アルカリとを反応せしめる方法等が使用できる。

- 本発明の凝結促進剤を構成する水酸化カルシウム粒子は、その微細な粒径を実現するため、水を分散媒としたスラリーの形態で使用する事が好ましい。即ち、前述の方法で得られた水酸化カルシウム粒子は、これを乾燥すると粒子の凝集が
10 起こり、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ を超えるおそれがある。従って、前記湿式粉碎して得られたスラリー、或いは上記反応によって得られたスラリーより水を除去して乾燥することなく、そのまま凝結促進剤として使用する態様が好適である。

尚、本発明において、前記水酸化カルシウムを上記スラリーの形態で使用する
場合、スラリーの粘性を低減するためにも、前記分散剤を添加することが望ましい。

- 15 本発明の凝結促進剤は、セメントに添加してセメント組成物を構成するが、そのセメント組成物中の含有量は、セメント100重量部に対して水酸化カルシウムが0.05～10重量部、好適には0.1～6重量部となる割合に調整される。水酸化カルシウムの添加量が0.05重量部より少ないと、十分な凝結促進効果が得られず、また、10重量部を超えると、凝結促進効果が頭打ちとなるため、
20 経済性の観点から好ましくない。

- 本発明において、凝結促進剤の添加方法は特に制限されないものの、前記スラリーの形態でセメントに添加する方法が好ましい。具体的には、セメントを水で混練してセメントペースト、モルタル及びコンクリートに代表されるセメント系水硬性組成物を調製する際にスラリーで添加する方法、すでに調整されたセメント系水硬性組成物に後からスラリーを添加して混練する方法等が挙げられる。
25

上記スラリーで添加する製造方法においては、予め分散剤を添加することにより粘性を低減したスラリーを使用することにより、より容易にセメントに添加することが可能である。

本発明において、セメントは、一般的に使用されるものであれば、特に制限なく使用できる。例えば、JIS R 5210「ポルトランドセメント」に規定されているポルトランドセメント、JIS R 5211「高炉セメント」に規定されている高炉セメント、JIS R 5212「シリカセメント」に規定されているシリカセメント、JIS R 5213「フライアッシュセメント」に規定されているフライアッシュセメント等が使用できる。

中でも、ポルトランドセメントがより好適に使用される。また、上記セメントは、ブレン値が $2,000 \sim 5,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ のものが好適に使用される。

更に、上記ポルトランドセメントは、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量が50重量%以上、より好適には60重量%以上のものであることが、凝結促進効果のみならず初期材齢において高い強度発現性を発揮することが可能となるため好ましい。また、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量の上限は、75重量%が一般的である。

一般には、上記 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量が50重量%以上、60重量%未満の場合には普通ポルトランドセメントが、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含有量が60重量%以上の場合には早強ポルトランドセメントが好適に使用できる。

本発明の凝結促進剤を、多量のカルシウムアルミネート類等のアルミニウム化合物と併用すると、凝結促進効果を阻害される恐れがあるため、該アルミニウム化合物の存在量は、セメント100重量部に対して5重量部以下に調整されることが望ましい。但し、セメントの組成として含有されているカルシウムアルミネート等の各種アルミニウム化合物は、ここでのアルミニウム化合物の存在量には含まれない。

本発明の凝結促進剤は、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、セメント分散剤、空気量調製剤、防錆剤、分離低減剤、増粘剤、収縮低減剤、膨張材、平均粒径 $3 \mu\text{m}$ を超える水酸化カルシウム、凝結促進剤、石膏、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム、石灰石微粉末、鉍物質微粉末等の公知の混和材料と同時に使用しても構わない。

以上のとおり、本発明のセメント用凝結促進剤は、優れた凝結促進効果を有すると共に、硬化後のセメント硬化体の耐久性に悪影響を与える成分を含まない

め、用途を限定することなく、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等のセメント系水硬性組成物の凝結促進剤として汎用的に使用可能なものであり、その工業的価値は極めて高いものである。

5 実施例

以下、実施例により本発明の構成及び効果を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(1) 平均粒径の評価方法

- 分散媒体としてエタノールを使用し、レーザー回折式粒度分布測定器を用いて
- 10 水酸化カルシウムの粒度分布を測定し、測定結果から体積平均径を算出し、これを平均粒径とした。

(2) 凝結時間の評価方法

- 凝結促進剤を添加したセメントペーストの凝結時間を、J I S R 5 2 0 1
- 「セメントの物理試験方法」に規定された方法により測定した。水酸化カルシウ
- 15 ムはセメントの内割添加とした。

実施例 1 ～ 3

- 水を分散媒とした湿式粉碎によって得られた、平均粒径 2. 5、1. 3 及び 0. 5 μm の水酸化カルシウム粒子のそれぞれを、スラリーの形態で、それぞれセメントの内割で 3. 1 重量%となるように、セメント及びイオン交換水と練り混ぜ
- 20 てセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。尚、セメントは市販の普通ポルトランドセメントを使用した。結果を表 1 に示す。

比較例 1

水酸化カルシウムを添加せず、他の条件は実施例 1 と同様にセメントペーストの凝結時間を測定した。結果を表 1 に示す。

25 比較例 2 ～ 5

平均粒径 6 2. 0、2 3. 5、6. 5 及び 3. 8 μm の水酸化カルシウムを使用し、他の条件は実施例 1 と同様にしてセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	C a (OH) ₂ の平均粒径 (μ m)	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例 1	2. 5	1 : 2 5	1 : 5 0
実施例 2	1. 3	1 : 2 0	1 : 4 5
実施例 3	0. 5	1 : 1 0	1 : 4 0
比較例 1	—	2 : 1 0	3 : 3 0
比較例 2	6 2. 0	2 : 0 0	2 : 4 5
比較例 3	2 3. 5	1 : 5 5	2 : 4 0
比較例 4	6. 5	1 : 5 5	2 : 3 0
比較例 5	3. 8	1 : 4 5	2 : 1 5

5 実施例 4～5

水を分散媒とした湿式粉碎によって得られた平均粒径 0. 5 μ m の水酸化カルシウム粒子をスラリーの形態で、セメントの内割でそれぞれ 2. 0 及び 4. 0 重量%となるようにセメントに対して添加した以外は実施例 1 と同様の条件でセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。結果を表 2 に示す。

10

表 2

	C a (OH) ₂ の添加量 (重量%)	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例 4	2. 0	1 : 2 0	1 : 5 0
実施例 5	4. 0	1 : 0 5	1 : 3 5

実施例 6～8

水を分散媒とした湿式粉碎によって得られた、平均粒径 0. 2 μ m の水酸化カルシウム粒子を、ポリカルボン酸系セメント分散剤を水酸化カルシウムの 9. 0 重量%となるよう添加したスラリーの形態で、セメントの内割で 0. 9、1. 8、3. 2 重量%となるように、セメント及びイオン交換水と練り混ぜてセメントペ

15

ーストを得、その凝結時間を測定した。尚、セメントは市販の普通ポルトランドセメントを使用した。結果を表 3 に示す。

表 3

	Ca (OH) ₂ の添加量 (重量%)	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例 6	0. 9	1 : 2 5	1 : 5 5
実施例 7	1. 8	1 : 2 0	1 : 4 5
実施例 8	3. 2	1 : 0 5	1 : 2 5

5 実施例 9

水を分散媒とした湿式粉碎によって得られた、平均粒径 0. 5 μ m の水酸化カルシウム粒子を、スラリーの形態で、セメントの内割で 3. 1 重量%となるように、セメント及びイオン交換水と練り混ぜてセメントペーストを得、その凝結時間を測定した。尚、セメントは低熱ポルトランドセメント ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

10 含有量 6 2 重量%) を使用した。結果を表 4 に示す。

比較例 6

水酸化カルシウムを添加せず、他の条件は実施例 9 と同様にセメントペーストの凝結時間を測定した。結果を表 4 に示す。

15

表 4

	Ca (OH) ₂ の添加量 (重量%)	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例 9	3. 1	1 : 4 5	2 : 5 0
比較例 6	—	3 : 4 0	6 : 1 5

実施例 1 0

セメントを市販の高炉セメント B 種とし、他の条件は実施例 9 と同様にセメントペーストの凝結時間を測定した。結果を表 5 に示す。

20

比較例 7

水酸化カルシウムを添加せず、他の条件は実施例 9 と同様にセメントペースト

の凝結時間を測定した。結果を表5に示す。

表5

	C a (OH) ₂ の添加量 (重量%)	凝結時間 (h : m)	
		始 発	終 結
実施例10	3.1	1 : 30	2 : 10
比較例7	—	3 : 05	4 : 50

5 実施例11～12

- 市販の普通ポルトランドセメント100重量部に対して、水を分散媒とした湿式粉碎によって得られた平均粒径0.4 μ mの水酸化カルシウム粒子を、スラリーの形態で1.0及び3.1重量部添加し、水、セメント、水酸化カルシウム、細骨材、粗骨材及びAE減水剤標準形を表6に示す割合で配合したコンクリート組成物の凝結時間を測定した。コンクリートの配合条件は、スランプ：18.0 \pm 2.5 cm、空気量：4.5 \pm 1.5 %とした。凝結時間はJIS A 1147「コンクリートの凝結時間試験方法」により測定した。試験温度は5℃とした。結果を表7に示す。

比較例8

- 水酸化カルシウムを添加せず、他の条件は実施例11と同様にコンクリートの凝結時間及び圧縮強度を測定した。配合を表6に、結果を表7に示す。

表6

	水粉 体比 (%)	単位量 (kg/m ³)					
		水	セメント	水酸化 カルシ ウム	細骨材	粗骨材	AE 減水剤
実施例11	50	164	324.7	3.3	833	990	0.82
実施例12		164	318.1	9.9	831	990	0.82
比較例8	50	164	328	—	834	990	0.82

表 7

	凝結時間 (h : m)	
	始 発	終 結
実施例 1 1	1 3 : 5 0	1 9 : 3 5
実施例 1 2	1 1 : 5 5	1 6 : 3 5
比較例 8	1 6 : 5 0	2 5 : 5 5

実施例 1 3

市販の早強ポルトランドセメント 100 重量部に対して、平均粒径 0.45 μ m の水酸化カルシウム粒子を 5.3 重量部添加し、水、セメント、水酸化カルシウム粒子、細骨材、粗骨材及び市販のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を表 8 に示す割合で配合したコンクリート組成物の圧縮強度を測定した。コンクリートの配合条件は、スランプ：8.0 \pm 2.5 cm、空気量：3.0 \pm 1.0 % とした。圧縮強度は JIS A 1108 「コンクリートの圧縮強度試験方法」により測定した。試験温度は 20 $^{\circ}$ C とした。結果を表 9 に示す。

実施例 1 4

水酸化カルシウム粒子の添加量を 7.9 重量部とした以外は、実施例 1 3 と同様な試験を実施した。結果を表 9 に示す。

実施例 1 5

水酸化カルシウム粒子の平均粒径を 1.6 μ m とした以外は、実施例 1 3 と同様な試験を実施した。結果を表 9 に示す。

実施例 1 6

市販の普通ポルトランドセメント 100 重量部に対して、平均粒径 0.18 μ m の水酸化カルシウム粒子を 5.7 重量部添加し、水、セメント、水酸化カルシウム、細骨材、粗骨材及び市販のポリカルボン酸系高性能 AE 減水剤を表 8 に示す割合で配合したコンクリート組成物を調整し、実施例 1 3 と同様な試験を実施した。結果を表 9 に示す。

比較例 9

市販の早強ポルトランドセメントを使用し、水、セメント、細骨材、粗骨材及び市販のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を表8に示す割合で配合したコンクリート組成物を調整し、実施例13と同様な試験を実施した。結果を表9に示す。

5 比較例 10

市販の早強ポルトランドセメント100重量部に対して、平均粒径 $12.0\mu\text{m}$ の水酸化カルシウム粒子を5.3重量部添加し、水、セメント、水酸化カルシウム、細骨材、粗骨材及び市販のポリカルボン酸系高性能AE減水剤を表8に示す割合で配合したコンクリート組成物を調整し、実施例13と同様な試験を実施した。結果を表9に示す。

表 8

	水セメント比(%)	単位量 (kg/m ³)					
		水	セメント	水酸化カルシウム	細骨材	粗骨材	高性能 AE 減水剤
実施例 13	40	152	380	20	747	1080	2.28
実施例 14		152	380	30	742	1073	2.47
実施例 15		152	380	20	747	1080	2.28
実施例 16	35.7	150	420	24	735	1063	2.94
比較例 9	40	152	380	—	757	1094	1.90
比較例 10		152	380	20	747	1080	2.09

表 9

	圧縮強度 (N/mm ²)		
	材 齢		
	1 日	3 日	7 日
実施例 1 3	4 2 . 9	6 4 . 2	7 1 . 9
実施例 1 4	4 5 . 7	6 6 . 8	7 3 . 8
実施例 1 5	4 1 . 0	6 2 . 0	7 0 . 2
実施例 1 6	3 3 . 5	5 9 . 7	6 6 . 8
比較例 9	2 6 . 8	5 3 . 1	6 0 . 7
比較例 1 0	2 9 . 3	5 5 . 9	6 2 . 4

請求の範囲

1. 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粒子よりなることを特徴とするセメント用凝結促進剤。
- 5
2. スラリーの形態にある請求項 1 記載のセメント用凝結促進剤。
3. セメント 100 重量部および請求項 1 又は 2 に記載のセメント用凝結促進剤である水酸化カルシウムを 0.05～10 重量部、を含有することを特徴とするセメント組成物。
- 10
4. セメントに対して平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粒子の水スラリーを添加することを特徴とするセメント組成物の製造方法。
- 15
5. 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粒子のセメント用凝結促進剤としての使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B22/06, C04B28/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B7/00-28/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-277111 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; Par. Nos. [0006], [0007], [0013]; table 1 (Family: none)	1-5 1,3-5
X Y	JP 2003-246657 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 September, 2003 (02.09.03), Claims; Par. Nos. [0007] to [0012] (Family: none)	1,3-5 1,3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 November, 2004 (30.11.04)Date of mailing of the international search report
14 December, 2004 (14.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015539

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-233661 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 August, 2001 (28.08.01), Claims; Par. Nos. [0025], [0033], [0034] (Family: none)	1,3-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B22/06, C04B28/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B7/00-28/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-277111 A (電気化学工業株式会社) 20	1-5
Y	03.10.02, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0007】, 【0013】, 表1 (ファミリーなし)	1, 3-5
X	J P 2003-246657 A (電気化学工業株式会社) 20	1, 3-5
Y	03.09.02, 特許請求の範囲, 【0007】-【0012】 (ファミリーなし)	1, 3-5
Y	J P 2001-233661 A (電気化学工業株式会社) 20	1, 3-5
	01.08.28, 特許請求の範囲, 【0025】, 【0033】, 【0034】, (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.11.2004

国際調査報告の発送日

14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武重 竜男

4 T

9728

電話番号 03-3581-1101 内線 3463